

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259796

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P		C 0 8 L 71/12	L Q P
C 0 8 K 5/521	K G B		C 0 8 K 5/521	K G B
// (C 0 8 L 71/12 25: 00)				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-69144

(22) 出願日 平成7年(1995)3月28日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 高木 喜代次

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 西田 耕治

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 津国 環 (外1名)

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 下記の成分 (a)、(b) 及び (c) を含有し、かつ、成分 (a) に対して2重量%以上の量の成分 (c) が、成分 (a) と成分 (b) との界面に存在する難燃性熱可塑性樹脂組成物。

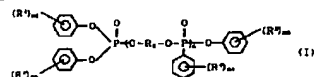
(a) 熱可塑性樹脂

(b) 無機フィラー

(c) 難燃剤

特に、成分 (a) がポリフェニレンエーテル又はポリフェニレンエーテルと芳香族ビニル化合物重合体との混合物であり、また成分 (c) が下記一般式 (I) のリン酸エステルである上記組成物である。

【化5】

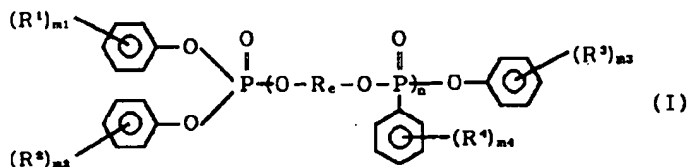


【効果】 少量の難燃剤でその効果が発現される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分（a）、（b）及び（c）を含有し、かつ、成分（a）に対して2重量%以上の量の成分（c）が、成分（a）と成分（b）との界面に存在することを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

- （a）熱可塑性樹脂
（b）無機フィラー
（c）難燃剤



（式中、R_eはハイドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF又はビスフェノールSから二つの水酸基を除いた残基を表し、R¹、R²、R³及びR⁴は各々独立に炭素数1～6のアルキル基を表す。nは0～10の整数を表し、m₁、m₂、m₃及びm₄は各々独立に0～3の整数を表す）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、難燃性、機械的強度、耐熱性、成形加工性、成形品の外観、耐薬品性及び寸法安定性等のバランスが優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂と無機フィラーを配合した樹脂組成物に難燃性を付与するには、樹脂の成形時に難燃剤を添加する方法が採用されている。難燃剤としては無機化合物、有機リン化合物、有機ハロゲン化合物又はハロゲン含有有機リン化合物などが挙げられる。上記化合物のうち優れた難燃効果を発揮するものは有機ハロゲン化合物又はハロゲン含有有機リン化合物である。しかし、これらハロゲンを含有する化合物は、樹脂成形時に熱分解してハロゲン化水素を発生し、金型を腐食させたり、樹脂自身が劣化して着色したりする。一方、ハロゲンを含まない難燃剤には、水酸化マグネシウムなどの無機系化合物、トリフェニルホスフェート（TPP）などの有機リン化合物がある。しかし、これら無機系化合物は難燃効果を得ようとすると樹脂本来の物性を損なう可能性があり、また有機リン化合物は耐熱性が劣り、揮発性が高いという欠点がある。いずれの難燃剤においても使用量が多量になるほど、上記欠点が目立ち、かつ材料コストも増加して好ましくない。

【0003】また、一般的に難燃剤を含有する熱可塑性樹脂に無機フィラーが添加されると、難燃性は低下し好ましくない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる問題

*【請求項2】 熱可塑性樹脂（a）が、ポリフェニレンエーテル又はポリフェニレンエーテルと芳香族ビニル化合物重合体との混合物である請求項1の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 難燃剤（c）が、下記一般式（I）で示されるリン酸エステルである請求項1又は2の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【化1】

を解決し、熱可塑性樹脂と無機フィラーからなる組成物を難燃化するためにあたって、できるだけ少量の難燃剤で難燃効果を発揮させる極めて有効な難燃剤の配合形態（モルフォロジー）を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、熱可塑性樹脂と無機フィラーとからなる組成物において、無機フィラーの増加とともに難燃性の低下する理由として以下のことを見出した。すなわち、燃焼は樹脂と無機フィラーとの界面より開始されるので、この界面面積の増加が難燃性を低下させる。これは、燃焼工程において、樹脂と無機フィラーとの界面接着力が弱く界面に酸素が存在しやすくなっていることから難燃性が低下するものである。このため、樹脂と無機フィラーとの界面接着の強化を試みたが、燃焼熱により接着剤が溶融して界面接着力が低下し、難燃性は向上しなかった。

【0006】そこで、全く新しい発想に基づいて鋭意検討を行った結果、難燃剤を熱可塑性樹脂と無機フィラーとの界面に存在させることにより、従来の技術では達成できなかった極めて良好な難燃性が得られることが確認された。更に、従来より少量の難燃剤で同一の難燃レベルが達成でき、かつその他の特性（機械的強度、耐熱性、成形加工性、成形品の外観、耐薬品性及び寸法安定性）を損なうことがないことを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、下記の成分（a）、（b）及び（c）を含有し、かつ成分（a）に対して2重量%以上の量の成分（c）が、成分（a）と成分（b）との界面に存在することを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物である。

- （a）熱可塑性樹脂
（b）無機フィラー
（c）難燃剤

【0008】特に、熱可塑性樹脂（a）が、ポリフェニレンエーテル又はポリフェニレンエーテルと芳香族ビニル化合物重合体との混合物である上記の難燃性熱可塑性

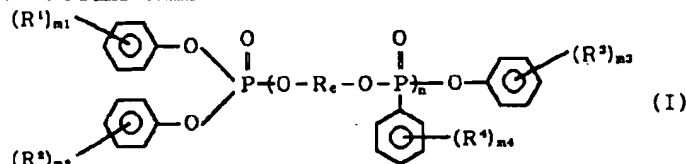
樹脂組成物であり、

【0009】また、難燃剤が、下記一般式(I)で示されるリン酸エステルである上記の難燃性熱可塑性樹脂組成物

* 成物である。

【0010】

【化2】



【0011】(式中、R_eはハイドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF又はビスフェノールSから二つの水酸基を除いた残基を表し、R¹、R²、R³及びR⁴は各々独立に炭素数1〜6のアルキル基を表す。nは0〜10の整数を表し、m₁、m₂、m₃及びm₄は各々独立に0〜3の整数を表す)

【0012】以下、本発明を詳細に述べる。

【0013】(1) 熱可塑性樹脂(a)

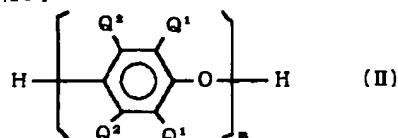
本発明で使用する熱可塑性樹脂(a)としては、例えば、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、飽和ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、芳香族ビニル化合物重合体等の熱可塑性樹脂が挙げられる。以下にそれらの具体例を示す。

【0014】(a-1) ポリフェニレンエーテル(以下「PPE」という)

本発明で使用するPPEは、一般式(II)

【0015】

【化3】



【0016】(式中、Q¹は各々ハロゲン原子、第一級若しくは第二級アルキル基、アリール基、アミノアルキル基、ハロアルキル基、炭化水素オキシ基又はハロ炭化水素オキシ基を表し、Q²は各々水素原子、ハロゲン原子、第一級若しくは第二級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基、炭化水素オキシ基又はハロ炭化水素オキシ基を表し、mは10以上の整数を表す)

【0017】で示される構造を有する単体重合体又は共重合体である。

【0018】Q¹及びQ²の第一級アルキル基の好適な例は、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-アミル、イソアミル、2-メチルブチル、n-ヘキシル、2,3-ジメチルブチル、2-,3-若しくは4-メチルペンチル又はヘプチルである。第二級アルキル基の好適な例は、イソプロピル、sec-ブチル又は1-エチルプロピルである。多くの場合、Q¹はアルキル基又

はフェニル基、特に炭素数1〜4のアルキル基であり、Q²は水素原子である。

【0019】好適なPPEの単体重合体としては、例えば、2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル単位からなるものである。好適な共重合体としては、上記単位と2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル単位との組合せからなるランダム共重合体である。多くの好適な単体重合体又はランダム共重合体が、特許及び文献に記載されている。例えば、分子量、熔融粘度及び/又は耐衝撃強度等の特性を改良する分子構成部分を含むPPEもまた好適である。

【0020】ここで使用するPPE(a-1)は、クロロホルム中で測定した30℃の固有粘度が0.2〜0.8 dl/gであるものが好ましい。更に好ましくは固有粘度が0.2〜0.5 dl/gのものであり、とりわけ好ましくは固有粘度が0.25〜0.4 dl/gのものである。

【0021】固有粘度が0.2 dl/g未満では組成物の耐衝撃性が不足し、0.8 dl/g超過では組成物の成形性と成形品外観に難が生じる。

【0022】(a-2) ポリカーボネート(以下「PC」という)

本発明で使用するPCとしては、芳香族PC、脂肪族PC、脂肪族-芳香族PC等が挙げられる。そのうちでも、2,2-ビス(4-オキシフェニル)アルカン系、ビス(4-オキシフェニル)エーテル系、ビス(4-オキシフェニル)スルホン、同スルフィド又は同スルホキシド系等のビスフェノール類からなる芳香族PCが好ましい。また必要に応じてハロゲンで置換されたビスフェノール類からなるPCも用いることができる。

【0023】なお、PC(a-2)の分子量には何ら制限はないが、一般的には1万以上、好ましくは2万〜4万のものである。

【0024】(a-3) 飽和ポリエステル

本発明で使用する飽和ポリエステルとしては、種々の飽和ポリエステルが使用可能である。

【0025】例えば、その一つとして、通常の方法に従って、ジカルボン酸又はその低級アルキルエステル、酸ハライド若しくは酸無水物誘導体と、グリコール又は2価フェノールとを縮合させて製造する飽和ポリエステルが挙げられる。

【0026】この飽和ポリエステル(a-3)を製造す

るに適した脂肪族又は芳香族ジカルボン酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、*p*、*p'*-ジカルボキシジフェニルスルホン、*p*-カルボキシフェノキシ酢酸、*p*-カルボキシフェノキシプロピオン酸、*p*-カルボキシフェノキシ酪酸、*p*-カルボキシフェノキシ吉草酸、2, 6-ナフタリンジカルボン酸又は2, 7-ナフタリンジカルボン酸等あるいはこれらのカルボン酸の混合物が挙げられる。

【0027】また飽和ポリエステル(a-3)の製造に適する脂肪族グリコールとしては、炭素数2~12の直鎖アルキレングリコール、例えばエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、1, 12-ドデカンジオール等が例示される。また、芳香族グリコール化合物としては、*p*-キシリレングリコールが例示され、2価フェノールとしては、ヒロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン又はこれらの化合物のアルキル置換誘導体が挙げられる。他の適当なグリコールとしては、1, 4-シクロヘキサジメタノールも挙げられる。

【0028】他の好ましい飽和ポリエステル(a-3)としては、ラク톤の開環重合によるポリエステルも挙げられる。例えば、ポリピロラクトン、ポリ(ϵ -カプロラクトン)等である。

【0029】また、更に他の好ましい飽和ポリエステル(a-3)としては、溶融状態で液晶を形成するポリマー(Thermotropic Liquid Crystal Polymer: TLCP)としてのポリエステルがある。これらの区分に入るポリエステルとしては、イーストマンコダック社のX7G、ダートコ社のサイダー(Xydar)、住友化学社のエコノール、セラニーズ社のベクトラ等が代表的な製品である。

【0030】以上、挙げた飽和ポリエステル(a-3)の中でも、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(以下「PBT」という)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリ(1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)(PCT)又は液晶性ポリエステル等が好ましい。

【0031】ここで使用する飽和ポリエステル(a-3)は、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(60/40重量%)混合液中、20℃で測定した固有粘度が0.5~5.0dl/gの範囲が好ましい。より好ましくは、1.0~4.0dl/g、とりわけ好ましくは2.0~3.5dl/gである。固有粘度が0.5dl/g未満は耐衝撃性が不足し、5.0dl/g超過では成形性に難がある。

【0032】(a-4)ポリアミド
本発明において使用するポリアミドは、ポリマー主鎖に-CO-NH-結合を有し、加熱溶融できるものである。その代表的なものとしては、ナイロン4、ナイロン6、

ナイロン6, 6、ナイロン4, 6、ナイロン12、ナイロン6, 10等が挙げられ、その他の公知の芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸等のモノマー成分を含む低結晶性又は非晶性のポリアミド等も用いることができる。

【0033】好ましいポリアミド(a-4)は、ナイロン6又はナイロン6, 6であり、中でもナイロン6が特に好ましい。

【0034】本発明で使用するポリアミド(a-4)は、相対粘度が2.0~8.0(25℃の98%濃硫酸中で測定)であるものが好ましい。

【0035】(a-5)ポリオレフィン

本発明において使用するポリオレフィンは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等の α -オレフィンの単体重合体、これら α -オレフィン同士のランダム又はブロック共重合体、これらの α -オレフィンの過半重量と他の不飽和単量体とのランダム、グラフト又はブロック等の共重合体、あるいはこれらのオレフィン系重合体に酸化、ハロゲン化、スルホン化等の処理を施したものであり、少なくとも部分的にポリオレフィンに由来する結晶性を示すものであり、結晶化度は20%以上が好ましい。これらは、単独又は2種以上を併用しても差し支えない。ここで他の不飽和単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アリールマレイン酸イミド、アルキルマレイン酸イミド等の不飽和カルボン酸又はその誘導体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル；スチレン、メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；ビニルトリメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン；ジシクロペンタジエン、4-エチリデン-2-ノルボルネン等の非共役ジエンなどが挙げられる。ポリオレフィンは既知の方法による重合又は変性等により得られるが、市販のものから適宜選んで用いてもよい。

【0036】これらの中でも、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1の単体重合体又はこれらを過半重量含む共重合体が好ましく、中でも特に結晶性プロピレン系重合体、すなわち結晶性プロピレン単体重合体、結晶性プロピレン- α -オレフィンブロック若しくはランダム共重合体、これらの結晶性プロピレン重合体と α -オレフィン系ゴムすなわちゴム状の複数の α -オレフィンよりなる共重合体又は複数の α -オレフィンと非共役ジエンとの混合物が、機械的物性バランスの点で好ましい。

【0037】これらの結晶性プロピレン系重合体又はこれらと α -オレフィン系ゴムを含む混合物のメルトフローレート(以下「MFR」という)(230℃、荷重2.16kg)は0.01~250g/10分の範囲が好ま

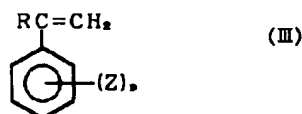
しく、0.05~150q/10分の範囲がより好ましく、とりわけ0.1~50q/10分の範囲が好ましい。MFRの値がこれより低い範囲では成形加工性に難点が生じ、これより高い範囲では機械的物性バランスのレベルが低く好ましくない。

【0038】これらの中には、より高分子量のものを、ラジカル発生剤、例えば有機過酸化化物等の存在下で加熱処理により分子量を変化させて、このMFRの範囲としたものも含まれる。

【0039】(a-6)芳香族ビニル化合物重合体
本発明において使用する芳香族ビニル化合物重合体は、下記一般式(III)

【0040】

【化4】



【0041】【式中、Rは水素原子、低級アルキル基（例えば炭素数1~4のアルキル基）、又はハロゲン原子を表し、Zはビニル基、ハロゲン原子又は低級アルキル基を表し、pは0~5の整数を表す】

【0042】で示される芳香族ビニル化合物を1種又は2種以上重合させて得られる重合体又は共重合体；芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、アクリル酸低級アルキルエステル又はブタジエン等との共重合体；ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂粒子を水に懸濁させ、これに芳香族ビニル化合物を添加し、懸濁重合させて得られる芳香族ビニル化合物のグラフト共重合体等が例示される。

【0043】芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、エチルビニルベンゼン等が挙げられる。

【0044】また、芳香族ビニル化合物重合体の具体例としては、ポリスチレン、ポリクロロスチレン、ポリ α -メチルシチレン等のホモポリマー；スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン-N-アルキル置換フェニルマレイミド共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体、スチレン-n-アルキルメタアクリレート共重合体、エチルビニルベンゼン-ジビニルベンゼン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル- α -メチルスチレン3元共重合体、ABS、HIPS、スチレングラフトポリエチレン、スチレングラフトエチレン-酢酸ビニル共重合体、(スチレン-アクリル酸)グラフトポリエチレン、スチレングラフトポリアミド等の共重合体等が挙げられる。

【0045】上記以外の熱可塑性樹脂(a)の例として、ポリアセタール(POM)、フッ素樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリスルホン、芳香族ポリエーテルスルホン、ケイ素樹脂、ポリエーテルイミド、ポリ(アルキル)アクリレート等が挙げられ、好ましくはPPE、芳香族ビニル化合物重合体、PC、飽和ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィンであり、より好ましくはPPE、芳香族ビニル化合物重合体、PCであり、更に好ましくはPPE又はPPEと芳香族ビニル化合物重合体との混合物である。

【0046】また本発明に使用する熱可塑性樹脂(a)は2種類以上を併用してもよい。

【0047】(2)無機フィラー(b)

本発明で用いる無機フィラー(b)としては種々の公知のものを用いることができるが、一般的な補強の意味から繊維状及び板状であるのが好ましい。

【0048】本発明で用いる繊維状無機フィラーは、補強効果の観点から、繊維の直径(D)と長さ(L)の比で表されるL/Dが5以上であることが好ましく、かかる繊維状無機フィラーの例としては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム等のウイスキー類、ワラストナイト等が挙げられ、これらは2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0049】本発明で用いる板状無機フィラーは、補強効果の観点から、板の平均厚み(D')と平均粒径(L')の比で表わされるL'/D'が5以上であることが好ましく、かかる板状無機フィラーの例としては、マイカ、タルク、ガラスフレーク等が挙げられ、これらは2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0050】また、これらの無機フィラーは使用する樹脂に合わせて表面処理を施したものをを用いることも好ましい。

【0051】(3)難燃剤(c)

本発明で用いる難燃剤(c)は特に限定されず、有機リン化合物、リン-窒素結合を有する化合物、元素状リン、ハロゲン化有機化合物、ハロゲン化有機化合物とアンチモン化合物の混合物又はこれらの2種類以上の混合物を使用してもよい。

【0052】一般的な難燃化の面から、好ましい難燃剤は、有機リン化合物であり、より好ましくは上記一般式(1)で示されるリン酸エステルである。

【0053】一般式(1)におけるR¹、R²、R³及びR⁴のうち少なくとも1つがメチル基であることが好ましく、すべてがメチル基であることがより好ましい。一般式(1)におけるnの好ましい範囲は、樹脂組成物の耐熱性及び加工性の点で1~5である。また、一般式(1)の難燃剤はnが0~10の化合物の混合物であってもよい。

【0054】リン酸エステル(1)においてnが1以上のものは、特定の2官能フェノールを結合基とし、アル

キル置換単官能フェノールを構造の末端に有する。特定の2官能フェノールとは、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF又はビスフェノールSである。アルキル置換単官能フェノールとしては、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール、トリアルキルフェノールを単独又はそれらを組み合わせて使用できる。この中でクレゾール、ジメチルフェノール（混合キシレノール）又はトリメチルフェノールが好ましい。

【0055】リン酸エステル(1)において、nが0である1種以上のモノリン酸エステルを用いることができ、具体的にはトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、トリ(イソプロピルフェニル)ホスフェート、イソプロピルフェニルジフェニルホスフェート、ジイソプロピルフェニルフェニルホスフェート、トリ(トリメチルフェニル)ホスフェート、トリ(tertブチルフェニル)ホスフェート等が挙げられる。この中でトリフェニルホスフェート、トリグリシジルホスフェート又はクレジルジフェニルホスフェートが好ましい。

【0056】また、これらの難燃剤は使用する樹脂に合せて表面処理を施したものをを用いることも好ましい。

【0057】次にこれら難燃剤(c)を熱可塑性樹脂(a)と無機フィラー(b)の界面に、存在させる方法としては、

①予め、無機フィラー(b)、熱可塑性樹脂(a)との相溶性のある難燃剤(c)、そして無機フィラーと難燃剤の両者に反応性のある表面処理剤とを溶融混練する方法、

②難燃剤(c)と親和性のあるフィラー表面処理剤を無機フィラー(b)表面に被覆して使用する方法、

③予め、難燃剤(c)を無機フィラー(b)表面に被覆して使用する方法、

④難燃効果を有する表面処理剤を無機フィラー(b)表面に被覆して使用する方法、

⑤熱可塑性樹脂(a)と相溶性のある難燃剤(c)に無機フィラー(b)表面と反応性を示す官能基を導入する方法、

⑥熱可塑性樹脂(a)と無機フィラー(b)表面の両方に親和性を示す官能基を難燃剤(c)に導入する方法、

⑦熱可塑性樹脂成分(a)が2成分以上の場合、予め難燃剤(c)と親和しにくい熱可塑性樹脂(a)の一部と無機フィラー(b)及び難燃剤(c)を溶融混練し、中間組成物を形成した後、成分(a)を含む残りの成分と中間組成物とを溶融混練する方法、等が挙げられる。

【0058】熱可塑性樹脂(a)と無機フィラー(b)との界面に存在する難燃剤(c)量は、使用する熱可塑性樹脂(a)量の2重量%以上、好ましくは4重量%以上であり、より好ましくは6重量%以上、とりわけ好ま

しくは10重量%以上である。界面に存在する難燃剤(c)が熱可塑性樹脂(a)量の2重量%未満であると本樹脂組成物の難燃性は好ましくない。

【0059】また、熱可塑性樹脂(a)と無機フィラー(b)の界面に存在する難燃剤(c)量は、使用する全難燃剤量の5重量%以上あればよく、好ましくは25重量%以上であり、より好ましくは35重量%以上、とりわけ好ましくは50重量%以上である。界面に存在する難燃剤が全難燃剤量の5重量%未満であると本樹脂組成物の難燃性は好ましくない。

【0060】更に、本発明組成物に必要に応じ添加する他の成分として、例えば、熱可塑性樹脂に周知の酸化防止剤、耐候性改良剤、増核剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、流動性改良剤等が使用できる。また、剛性、耐熱性、寸法安定性等の向上に有効な有機充填剤、補強剤又は他の無機充填剤が使用できる。実用のために、各種接着剤及びそれらの分散剤なども周知のものが使用できる。

【0061】(4)成形体の構造

本発明は、熱可塑性樹脂(a)と無機フィラー(b)と難燃剤(c)とからなる組成物において、成分(a)に対して2重量%以上の量の成分(c)が、成分(a)と成分(c)との界面に存在することを特徴とするものである。難燃剤が熱可塑性樹脂と無機フィラーとの界面に存在するということは、独立に存在する難燃剤(一つの連続的な塊)の少なくとも一部が樹脂成分及び無機フィラー成分の両方に接触していることを示す。

【0062】(5)構成成分の組成比

以上に述べた成分(a)、(b)及び(c)の合計を100重量%として下記の通りである。

【0063】成分(a)：好ましくは30~94重量%、より好ましくは40~85重量%であり、とりわけ好ましくは50~70重量%である。成分(a)が30重量%未満では成形性と外観に難があり、94重量%超過では難燃性及び剛性が不足する。

【0064】成分(b)：好ましくは5~69重量%、より好ましくは10~55重量%であり、とりわけ好ましくは20~40重量%である。成分(b)が5重量%未満では剛性等の物理的強度が不足し、69重量%超過では成形性、成形品の外観及び難燃性が不足する。

【0065】成分(c)：好ましくは1~65重量%、より好ましくは5~50重量%であり、とりわけ好ましくは10~30重量%である。成分(c)が1重量%未満では難燃性が不足し、65重量%超過では成形品の外観及び機械的強度が不足する。

【0066】(6)組成物の製造及び成形法

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物を得る方法としては、溶融混練法が好ましい。溶融混練には熱可塑性樹脂について一般に実用されている各種混練機が適用でき

る。例えば、一軸若しくは多軸混練機又はバンバリーミキサー、ロール、ブラベンダープラストグラフ等が用いられる。上記成分を混練した後、冷却固化する方法や適当な溶媒、例えば、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素及びその誘導体に上記成分を添加し、溶解する成分同士あるいは、溶解する成分と不溶解成分を懸濁状態で溶液混合する方法等も用いられる。工業的コストからは、熔融混練法が好ましいが限定されるものではない。

【0067】本発明の難燃性樹脂組成物の成形加工方法は、特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂組成物について一般に用いられている成形法、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、シート成形、熱成形、回転成形、積層成形等の各種成形方法が適用できる。

【0068】

【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0069】使用した各成分は以下のとおりである。

- 1) PPE：日本ポリエステルエーテル社製、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) (30℃のクロロホルム中で測定した固有粘度が0.41dl/g)
- 2) PC：三菱瓦斯化学社製、ユーピロンS2000 (商品名) (粘度平均分子量 2.5×10^4)
- 3) ポリスチレン (以下「PS」という)：三菱化学社製、HF77 (商品名)
- 4) ポリアミド6 (以下「PA」という)：鐘紡社製、MC112L (商品名) (JIS K6810準拠による相対粘度2.7)
- 5) PBT：鐘紡社製、PBT128 (商品名)
- 6) ポリプロピレン (以下「PP」という)：三菱化学社製、三菱ポリプロTA8 (商品名)
- 7) 水素添加スチレン-イソプレン-スチレン共重合体 (以下「SEPS」という)：クラレ社製、セプトン2104 (商品名) (スチレン含量65重量%)
- 8) 難燃剤：
 - 8-1) 芳香族リン酸エステル系の難燃剤 (ビスフェノールAビスクレジルホスフェート)：大八化学社製、CR741C (商品名) (以下「P-1」という)
 - 8-2) 芳香族縮合リン酸エステル系難燃剤 (トリフェニルホスフェート)：大八化学社製、TPP (以下「P-2」という)
 - 8-3) 芳香族ハロゲン系難燃剤 (臭素化エポキシオリゴマータイプ)：大日本インキ化学工業社製、EP-100 (商品名) (以下「P-3」という) 及び難燃助剤：住友金属鉱山社製、Sb₂O₃
 - 9) 繊維状無機フィラー：直径10μm、長さ3mmのガラス繊維 (旭ファイバーグラス社製：CSY-17)
 - 10) 板状無機フィラー：
 - 10-1) 重量平均粒径80μm、重量平均アスペクト

比30のマイカとして、クラレ社製スズライトマイカ200-S (b-1) を使用した。

10-2) 重量平均粒径90μm、重量平均アスペクト比50、アミノシラン表面処理したマイカとして、クラレ社製スズライトマイカ200KI (b-2) を使用した。

11) その他：シランカップリング剤として、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン：日本ユーカー社製、A-1100 (商品名) (以下「A-1100」という)

ビス(2, 6-ジ-tert-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト：旭電化社製、MARK PEP-36 (商品名) (以下「PEP36」という)

無水マレイン酸：試薬1級

【0070】参考例1：無水マレイン酸変性PPE (以下「M-PPE」という) の製造

PPE 100重量部に無水マレイン酸 (試薬1級) 1重量部を配合し、ヘンシェルミキサーを用いて良く混合した後、二軸押出機 (日本製鋼所社製) を用いて、シリンダー温度250℃、スクリュウ回転数250rpmで溶融混練し、冷却後M-PPEのペレットを得た。

【0071】得られたM-PPE中の無水マレイン酸グラフト量は、赤外線分光分析により0.4重量%であった。

【0072】参考例2：無水マレイン酸変性PP (以下「M-PP」という) の製造

PP100重量部に対して無水マレイン酸 (試薬1級) 1部を配合し、ヘンシェルミキサーを用いて良く混合した後、二軸押出機 (日本製鋼所社製) を用いて、シリンダー温度180℃、スクリュウ回転数200rpmで溶融混練し、冷却後ペレットを得た。

【0073】得られた組成物中の無水マレイン酸グラフト量は、赤外線分光分析により、0.6重量%であった。

【0074】実施例1及び2

表1に示した熱可塑性樹脂成分(a)を二軸混練押出機 (日本製鋼所社製) を用いて、表1に示した配合量によりシリンダー温度230℃、スクリュウ回転数250rpmで溶融混練しつつ、シリンダー途中に設けたフィード口より、あらかじめ表1に示した無機フィラー成分(b)、難燃剤成分(c)、難燃助剤及びシランカップリング剤A-1100をスーパーミキサーにて混合した成分を添加し、樹脂組成物を得た。

【0075】得られた樹脂組成物を、射出成形機 (日本製鋼所社製、型締め力100T) を用い、シリンダー温度280℃、金型温度60℃の条件で、射出成形し、試験片を作成して下記の評価方法により、評価試験を行い結果を表1に示した。

【0076】(1) MFR測定

JIS K7210に従い、280℃、5.0kg荷重で

測定した。

(2) アイゾット衝撃試験

JIS K7110に従い、切り欠き付きアイゾット衝撃試験を行った。

(3) 曲げ弾性率

JIS K7203による曲げ試験法に従い三点曲げ試験を行った。

(4) 熱変形温度

JIS K7207に従い、18.6 kgfの荷重で、荷重たわみ試験を行った。

(5) 難燃性

難燃性の評価は、UL94プラスチック材料のV-1燃焼性規格に従い、1/16インチ(1.59mm)の厚さの試験片でテストした。

(6) 形態観察

射出成形で得た試験片を切り出し、射出成形方向に、平行、垂直に面だし操作を行い、四酸化ルテニウムにより次のように染色を行う。密閉できる容器に、試料及び四酸化ルテニウムを入れ、50℃で1時間染色し、超薄切片ミクロトームにより、0.1μmの厚さの超薄切片を作成する。これを透過型電子顕微鏡(TEM:日本電子社製、JEM100CX)により観察し、全難燃剤の面積と、熱可塑性樹脂と無機フィラーとの界面に存在する難燃剤の面積とを、異なる10箇所測定し平均値を採用した。

【0077】実施例3

表1に示した熱可塑性樹脂成分(a)のPAと難燃剤成分(c)としてのP-2を二軸混練押出機(日本製鋼所社製)を用いて、表1に示した配合組成によりシリンダー温度230℃、スクリュウ回転数250rpmで、溶融混練しつつ、シリンダー途中に設けたフィード口より、表1に示した無機フィラー成分(b)を表1に示した配合量を添加し、中間樹脂組成物を得た。

【0078】次に、この中間樹脂組成物と参考例1で得たM-PPEとを表1に示した配合比で二軸混練押出機(日本製鋼所社製)を用いて、シリンダー温度230

℃、スクリュウ回転数250rpmで、溶融混練し最終樹脂組成物を得た。得られた組成物を実施例1と同様に評価し結果を表1に示した。

【0079】実施例4及び6

PAに代えて、表1に示すPS、M-PP及びPPを、更に同表に示す難燃剤(c)及び難燃剤並びに無機フィラー成分(b)とをそれぞれの配合量に従って実施例1と同様の方法で混練し、各々中間組成物を得た。

【0080】次に、この中間組成物と熱可塑性樹脂

10 (a)中のPPE及び相溶化剤であるSEPSとを表1に示す配合比で二軸混練押出機(日本製鋼所社製)を用いて、シリンダー温度210℃、スクリュウ回転数250rpmで、溶融混練し最終樹脂組成物を得た。得られた組成物を実施例1と同様に評価し、結果を表1に示した。

【0081】実施例5及び7

表1に示した熱可塑性樹脂成分(a)とPEP36を二軸混練押出機(日本製鋼所社製)を用いて、表1に示した配合によりシリンダー温度230℃、スクリュウ回転数250rpmで溶融混練しつつ、シリンダー途中に設けたフィード口より、あらかじめ表1に示した無機フィラー成分(b)と難燃剤成分(c)そしてカップリング剤(A-1100)をスーパーミキサーにて混合した成分を添加し、樹脂組成物を得た。得られた組成物を実施例1と同様に評価し結果を表1に示した。

【0082】比較例1~4

表1に示した熱可塑性樹脂成分(a)及び難燃剤成分(c)を二軸混練押出機(日本製鋼所社製)を用いて、シリンダー温度230℃、スクリュウ回転数250rpmで、溶融混練しつつ、押出機シリンダーの途中に設けたフィード口より無機フィラー成分(b)として表1に示した無機フィラーを添加し、樹脂組成物を得た。得られた組成物を実施例1と同様に評価し、結果を表1に示した。

【0083】

【表1】

表 1

	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8
熱可塑性樹脂 (a)	PA 70	PBT 70	M-PPE 28 PA 42	PPE 18 PS 42	PPE 21 PBT 49	PPE 20 PP 35 M-PP 5	PC 21 PBT 49	PPE 28 PBT 42
配合組成 (重量部)								
無機フィラー (b)								
ガラス繊維 (CST-17)								
マイカ (b-1)								
マイカ (b-2)								
難燃剤 (c)								
難燃剤								
その他								
A-1100								
PEP36								
無水マレイン酸								
成分 (a) と (b) の異面に (a) に対する存在する成分 (c) の重量%	4.3	5.5	4.1	6.2	5.7	3.9	4.4	1.2
評 価								
MF R	48	36	50	20	10	20	15	15
曲げ弾性率	41,000	35,000	52,000	79,400	42,000	43,100	40,000	50,000
アイソット衝撃強度 (kg-cm/cm ²)	6	5	7	6	5	8	7	6
熱変形温度 (18.6kg) (°C)	90	40	140	105	105	80	95	180
難燃性	230	200	200	180	150	300	100	360
明細書記載の対応する製造方法	①	①	⑦	⑦	①	⑦	①	(b) 以外の全量を一添剤としつつ、(b) だけ途中フィードする。

【0084】

【発明の効果】上記評価試験の結果から、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、難燃剤が少量で難燃効果が現われ、かつ機械的強度、耐熱性、成形加工性、寸法安

定性等のバランスが優れることがわかる。

【0085】したがって、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の用途は広く、工業的に有用な材料となりうるものである。